

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001642

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 007 616 .2  
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 April 2005 (29.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 007 616.2

**Anmeldetag:** 17. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 80686 München/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter Cellulose

**IPC:** D 01 F, D 01 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 4. April 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Stenschus

Pfenning, Meinig & Partner GbR

Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
European Trademark Attorneys  
Dipl.-Ing. J. Pfenning (-1994)  
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (-1995)  
Dr.-Ing. A. Butenschön, München  
Dipl.-Ing. J. Bergmann\*, Berlin  
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München  
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden  
Dipl.-Phys. Dr. H. Gleiter, München  
Dr.-Ing. S. Golkowsky, Berlin  
Dipl.-Chem. Dr. H. Riepe\*\*, München  
\*auch Rechtsanwalt, \*\*nur Patentanwalt

80336 München, Mozartstraße 17  
Telefon: 089/530 93 36  
Telefax: 089/53 22 29  
e-mail: muc@pmp-patent.de  
10719 Berlin, Joachimstaler Str. 10-12  
Telefon: 030/88 44 810  
Telefax: 030/88 13 689  
e-mail: bln@pmp-patent.de  
01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63  
Telefon: 03 51/87 18 160  
Telefax: 03 51/87 18 162  
e-mail: dd@pmp-patent.de

München,  
17. Februar 2004  
039P 1659

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur  
Förderung der angewandten  
Forschung e.V.  
Hansastraße 27c

80686 München

---

Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen  
Formkörpern aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter  
Cellulose

---

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.  
039P 1659

Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen  
Formkörpern aus Cellulosecarbamat und/oder regene-  
rierter Cellulose

5 Die Erfindung betrifft hochfeste Fasern und andere  
Formkörper aus Cellulosecarbamat bzw. Cellulose, die  
durch Regenerierung von Cellulosecarbamat erhalten  
wird, sowie ihre Herstellung durch Extrusion einer  
Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-  
10 Oxid (NMMNO).

Cellulosefasern und -formkörper werden vorwiegend  
nach dem bekannten Viskoseverfahren hergestellt. We-  
gen der mit diesem Verfahren verbundenen hohen Um-  
15 weltbelastung und der erheblichen Investitionskosten  
werden jedoch schon seit etlichen Jahren weltweit er-  
hebliche Anstrengungen unternommen, das Viskosever-  
fahren durch alternative Verfahren zu ersetzen.

20 Eine bekannte Möglichkeit zur Herstellung von Form-

körpern aus Regeneratcellulose besteht im Ausfällen einer Lösung von Cellulosecarbamat (EP-A 57 105, EP-A 178 292), das durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff bei thermischer Spaltung des Harnstoffs in Isocyansäure gebildet wird. Cellulosecarbamat ist in kalter verdünnter Natronlauge löslich und kann in erwärmter Natronlauge wieder zu Cellulose regeneriert werden.

Ein anderes Verfahren, nach dem u.a. die bekannte „Lyocell“-Faser hergestellt wird, besteht im Ausfällen einer Lösung von Cellulose in einem System aus N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) und Wasser (US 3,767,756, DE 28 30 685), wobei die Lösung über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad extrudiert wird. Das Verfahren hat jedoch gegenüber dem Viskoseverfahren den Nachteil einer relativ geringen Variabilität der Produkteigenschaften. Während mit dem Viskoseverfahren Festigkeiten der Fasern von 15 bis 60 cN/tex erreichbar sind, liegen beim NMMNO-Verfahren die Festigkeiten in einem relativ engen Bereich zwischen 30 bis 45 cN/tex. Damit ist der Einsatzbereich derartiger Fasern stark eingeschränkt, weil für den textilen Bereich Fasern mit niedrigerer Festigkeit, die auch eine niedrigere Neigung zur Fibrillierung aufweisen, bevorzugt werden, und für technische Anwendungen häufig höhere Festigkeiten erwünscht sind (z.B. für Reifencord).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein vom Viskoseverfahren unabhängiges Verfahren zur Herstellung hochfester Cellulosefasern und -formkörper bereitzustellen. Eine weitere verfahrensseitige Aufgabe besteht darin, dass das vorzuschlagende Verfahren den Ansprüchen hinsichtlich geringer Investitions- und Produktionskosten und geringer Umweltbelas-

tung genügt.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie die Fasern oder andere Formkörper mit den Merkmalen des Anspruchs 11 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern bereitgestellt, bei dem eine lyotrope Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) mittels Extrusion aus mindestens einer Düse über einen Luftspalt in ein Fällbad verformt wird.

Überraschenderweise zeigt es sich nämlich, dass auch Cellulosecarbamat in NMMNO löslich ist und die Lösung zu Fasern versponnen bzw. zu anderen Formkörpern verformt werden kann. Gegenüber dem herkömmlichen NMMNO-Verfahren zeigen sich dabei zwei vorteilhafte Unterschiede:

1. Die Viskosität der herkömmlichen Lösungen steigt mit zunehmendem Gehalt an Cellulose bzw. Cellulosecarbamat stark an. Eine zu hohe Viskosität beeinträchtigt jedoch die Spinnfähigkeit der Lösung. Die Grenze der Spinnfähigkeit liegt daher bei der herkömmlichen Celluloselösung bei einem Gehalt von maximal 15%. Dagegen liegt diese Grenze bei Cellulosecarbamat in NMMNO bei etwa 30%. Lösungen mit einem Gehalt an Cellulosecarbamat von 25% sind noch problemlos verspinnbar. Die höhere Konzentration der Lösung bedingt einen geringeren Einsatz an Lösungsmittel und damit einen geringeren Aufwand bei der Aufarbeitung des Fällbades zur Rückgewinnung des NMMNO und führt so zu

einer deutlichen Kostensenkung.

2. Lösungen mit einem Cellulosecarbamatgehalt von über 20% zeigen überraschend ein lyotropes Verhalten, d.h. das Cellulosecarbamat liegt in einem flüssigkristallinen Zustand vor, wie aus polarisationsmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich ist. Daraus ergibt sich die äußerst vorteilhafte Anwendung, dass die Moleküle beim Verspinnen infolge der Scherung im Düsenkanal nahezu perfekt in Faserrichtung ausgerichtet werden, die Fasern somit eine außerordentlich hohe Orientierung und damit eine sehr hohe Festigkeit besitzen.

Variationen des Orientierungsgrades sind durch Veränderung des L/D-Verhältnisses (Verhältnis Länge/Durchmesser des Düsenkanals) und des Abzugsverhältnisses (Verhältnis Abzugsgeschwindigkeit/Düsenaustrittsgeschwindigkeit) erreichbar. Vorzugsweise werden L/D-Verhältnisse von 1 bis 20 und Abzugsverhältnisse von vorzugsweise 5 bis 200 verwendet. Die Breite des Luftspaltes zwischen Düse und Fällbad beträgt vorzugsweise 5 bis 250 mm, besonders bevorzugt 10 bis 150 mm.

Vorzugsweise wird die lyotrope Lösung durch Quellen des Cellulosecarbamats in einer 50%igen Lösung von NMMNO in Wasser und anschließendem Entzug des Wassers bis auf ein Verhältnis von NMMNO zu Wasser zwischen 80:20 und 90:10, besonders bevorzugt 87:13, hergestellt. Das Verspinnen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 110° C, besonders bevorzugt im Bereich von 85 bis 95° C.

Das Fällbad besteht vorzugsweise aus einer Lösung von NMMNO in Wasser mit einem NMMNO-Anteil von 0,5 bis 25

Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Fällbadlösung.

5 In einer weiteren erfindungsgemäßen Variante des Verfahrens wird das Cellulosecarbamat in einem Regenerierungsbad zu Cellulose regeneriert.

10 Besonders bevorzugt wird das Cellulosecarbamat in einem Regenerierungsbad aus 0,3 bis 1 Gew.-% Natronhydroxid in Wasser bei einer Temperatur von 60 bis 95° C zu Cellulose regeneriert.

15 Erfindungsgemäß werden ebenso Fasern und andere Formkörper aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter Cellulose bereitgestellt, die eine Festigkeit von mindestens 60 cN/tex aufweisen. Vorzugsweise sind die Fasern und andere Formkörper nach dem zuvor beschriebenen Verfahren herstellbar.

20 Anhand der nachfolgenden Figur und Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf diese speziellen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

5 Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrensablaufs.

30 Der prinzipielle Ablauf des Verfahrens ist in Figur 1 dargestellt. Hierbei wird die Spinnlösung 1 über eine Spinnpumpe 2 mittels eines Düsenbalkens 3, der eine Vielzahl von Düsen enthält, in ein Fällbad 4 extrudiert. Das Spinnen erfolgt dabei senkrecht von oben nach unten über den Luftspalt in das Fällbad. Über Umlenkrollen 5 werden die Fasern in waagrechtlicher Richtung abgezogen.

35



Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik)

5 Eine Spinnlösung von 9,5% Cellulose in NMMO-Monohydrat mit 0,5 Masser-% Propylgallat als Stabilisierungsmittel wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 90° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10%-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 35 cN/tex und eine Dehnung von 9% bei einem Titer von 8.0 tex.

10

Beispiel 2

15 250 g Cellulosecarbamat (3% Stickstoffgehalt, Cuoxam-DP 300) wurden in einem Knetter mit 1305 g einer 50 %-igen wässrigen NMMO-Lösung versetzt, diese Lösung durch Abzug des überschüssigen Wassers unter einem Vakuum von 80 mbar bis zum NMMO-Monohydrat aufkonzentriert und dabei das Cellulosecarbamat aufgelöst. Die Spinnlösung hatte einen Cellulosegehalt von 25 Masse-%. Diese Spinnlösung wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 100° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10 %-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 65 cN/tex und eine Dehnung von 6 % bei einem Titer von 8.1 tex.

20

25

30 Beispiel 3

250 g Cellulosecarbamat (3 % Stickstoffgehalt, Cuoxam-DP 300) wurden in einem Knetter mit 1305 g einer 50 %-igen wässrigen NMMO-Lösung versetzt, diese Lösung durch Abzug des überschüssigen Wassers unter einem Vakuum von 80 mbar bis zum NMMO-Monohydrat auf-

35

5 konzentriert und dabei das Cellulosecarbamat aufgelöst. Die Spinnlösung hatte einen Cellulosegehalt von 25 Masse-%. Diese Spinnlösung wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 100° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10 %-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die initialfeuchten Fäden wurden einer Nachbehandlung in 0,5 %-iger NaOH-Lösung unterzogen. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 69 cN/tex und eine Dehnung von 4,5 % bei einem Titer von 7,6 tex.

10

15

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.

039P 1659

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern, bei dem eine lyotrope Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) mittels Extrusion aus mindestens einer Düse über einen Luftspalt in ein Fällbad verformt wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1,

15

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Düsen von 1 bis 20 beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

20

dadurch gekennzeichnet, dass das Abzugsverhältnis im Bereich von 5 bis 200 liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25

dadurch gekennzeichnet, dass die Breite des Luftspaltes zwischen Düse und Fällbad 5 bis 150 mm, insbesondere 10 bis 50 mm beträgt.

30

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass der Cellulosecarbamat-Anteil der lyotropen Lösung mindestens 20 Gew.-%, insbesondere 22 bis 27 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.

5

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die lyotrope Lösung durch Quellen des Cellulosecarbamats in einer 40 bis 70 %igen, insbesondere 50 %igen Lösung von NMMNO in Wasser und anschließendem Entzug des Wassers bis auf ein Verhältnis von NMMNO zu Wasser zwischen 80:20 und 90:10 hergestellt wird.

10

15

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Fällbad aus einer Lösung von NMMNO in Wasser mit einem NMMNO-Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, besteht.

20

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25

dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion bei einer Temperatur zwischen 80 bis 110 °C, insbesondere 85 bis 95 °C erfolgt.

30

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosecarbammat in einem Regenerationsbad zu Cellulose regeneriert wird.

5

10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,

dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerierungsbad aus 0,3 bis 1 Gew.-% Natriumhydroxid in Wasser und die Regenerierung bei einer Temperatur von 60 bis 95 °C durchgeführt wird.

10

11. Fasern oder andere Formkörper aus Cellulosecarbammat und/oder regenerierter Cellulose

15

dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder andere Formkörper eine Festigkeit von mindestens 60 cN/tex aufweisen.

12. Fasern oder andere Formkörper nach Anspruch 12,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder andere Formkörper nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 herstellbar ist.

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.

039P 1659

### Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft hochfeste Fasern und andere Formkörper aus Cellulosecarbamat bzw. Cellulose, die durch Regenerierung von Cellulosecarbamat erhalten wird, sowie ihre Herstellung durch Extrusion einer Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO).

10

15

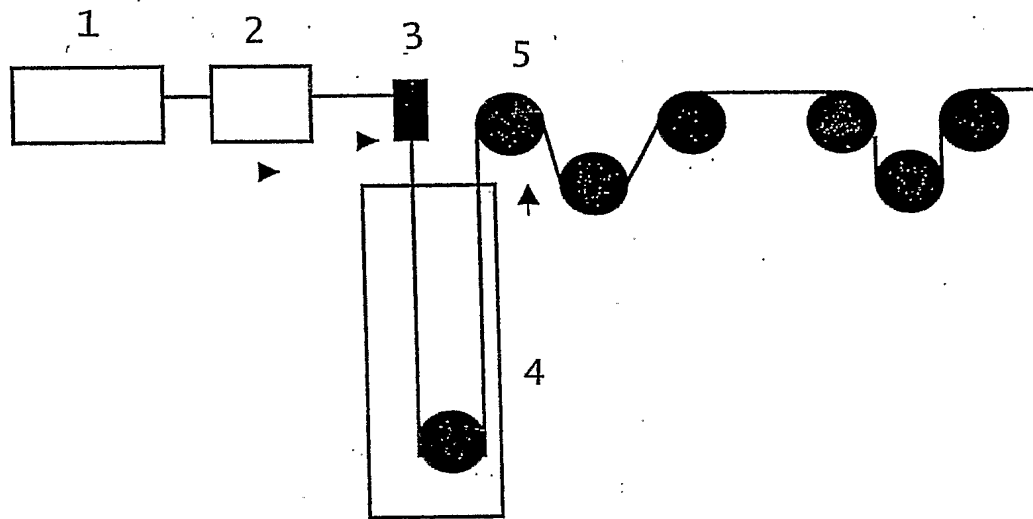


Fig. 1